

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-285043

(43)Date of publication of application : 07.10.2003

(51)Int.Cl.

B09C 1/02  
A62D 3/00  
B09C 1/08  
C02F 1/72  
C02F 11/06  
C07B 35/06  
C07B 37/06  
C07C 21/10  
C07C 25/18  
C07D319/24

(21)Application number : 2002-088908

(71)Applicant : JAPAN ORGANO CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.2002

(72)Inventor : HASEBE YOSHIKI  
EGUCHI MASAHIRO

(54) METHOD FOR CLEANING MATERIAL POLLUTED WITH CHEMICAL SUBSTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for cleaning materials polluted with chemical substances, such as soil, bottom materials, sludge and wastewater polluted with the chemical substances, especially hardly volatile organic halogen compounds represented by dioxins, in a short time, and at low costs, while retaining the original properties of the materials.

SOLUTION: In the case of oxidizing decomposition of the materials polluted with the chemical substances by adding an oxidizing agent to the materials, the oxidizing decomposition reaction of the materials is performed at 30° C or higher, preferably 90° C or higher and 100° C or lower. As an oxidizing agent, persulfates, or hydrogen peroxide and metallic catalysts may be used.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-285043

(P2003-285043A)

(43) 公開日 平成15年10月7日 (2003.10.7)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>7</sup> (参考)	
B 0 9 C	1/02	A 6 2 D	3/00	2 E 1 9 1
A 6 2 D	3/00	C 0 2 F	1/72	Z 4 D 0 0 4
B 0 9 C	1/08		11/06	A 4 D 0 5 0
C 0 2 F	1/72	C 0 7 B	35/06	4 D 0 5 9
	11/06		37/06	4 H 0 0 6
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2002-88908 (P2002-88908)

(22) 出願日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(71) 出願人 000004400

オルガノ株式会社

東京都江東区新砂1丁目2番8号

(72) 発明者 長谷部 吉昭

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ  
ノ株式会社内

(72) 発明者 江口 正浩

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ  
ノ株式会社内

(74) 代理人 100095326

弁理士 畑中 芳実 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学汚染物質の浄化方法

## (57) 【要約】

【課題】 化学物質、特にダイオキシン類に代表される難揮発性有機ハロゲン化合物に汚染された土壌、底質、汚泥、排水等の化学汚染物質を、短期間に低コストで、かつその化学汚染物質の元々の性状を極力変えることなく浄化することができる化学汚染物質の浄化方法を提供する。

【解決手段】 化学物質により汚染された化学汚染物質に酸化剤を添加して汚染化学物質を酸化分解するに当たり、汚染化学物質の酸化分解反応を30℃以上の温度、好ましくは90℃以上100℃以下の温度で行わせる。酸化剤としては過硫酸塩、あるいは過酸化水素および金属系触媒などを用いることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学物質により汚染された化学汚染物質に酸化剤を添加して前記化学物質を酸分解する浄化方法において、前記化学物質の酸分解反応を30℃以上の温度で行わせることを特徴とする化学汚染物質の浄化方法。

【請求項2】 前記化学物質の酸分解反応を90℃以上100℃以下の温度で行わせることを特徴とする請求項1に記載の化学汚染物質の浄化方法。

【請求項3】 酸化剤が過硫酸塩であることを特徴とする請求項1または2に記載の化学汚染物質の浄化方法。

【請求項4】 酸化剤が過酸化水素であり、過酸化水素とともに金属系触媒を化学汚染物質に添加することを特徴とする請求項1または2に記載の化学汚染物質の浄化方法。

【請求項5】 前記化学物質が有機ハロゲン化合物であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の化学汚染物質の浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学物質により汚染された汚染物（化学汚染物質）を物理化学的に浄化する方法に関する。本発明に係る化学汚染物質の浄化方法は、たとえばダイオキシン類に汚染された土壌、底質、汚泥、排水等の浄化に好適に使用される。

## 【0002】

【従来の技術】難揮発性有機ハロゲン化合物の1種であるダイオキシン類は、ごみ焼却場や紙パルプの塩素漂白工程などから発生し、その動物に対する毒性の強さから、平成11年にダイオキシン類対策特別措置法により規制された。しかしながら、ごみ焼却場周辺や埋め立て処分場などでは、規制が行われるまでにダイオキシン類を含んだ飛灰の土壌への沈着や埋め立て等によりダイオキシン類に汚染された土壌が数多く見つかっている。

【0003】これまで、ダイオキシン類に代表される難揮発性有機ハロゲン化合物に汚染された土壌の浄化方法としては、（1）土壌を乾燥させた後、微粉碎して金属ナトリウム粉末と混合することにより、脱ハロゲン化反応を生じさせて難揮発性有機ハロゲン化合物を分解する方法、（2）土壌に電流を流し、そのジュール熱により土壌を高温に加熱して難揮発性有機ハロゲン化合物を分解除去する方法、（3）有機溶媒、界面活性剤等により土壌を洗浄して難揮発性有機ハロゲン化合物を分離除去する方法、（4）白色不朽菌などの微生物作用を利用して難揮発性有機ハロゲン化合物の分解を行う方法、

（5）土壌に過酸化水素および金属系触媒を添加し、発生するOHラジカルの酸化力を利用して難揮発性有機ハロゲン化合物を分解する方法等が知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述し

た従来の土壌浄化方法は、いずれも欠点を有するものであった。すなわち、（1）の方法では、土壌が微粉碎されてしまうため新たな埋め立て用の土壌が必要になるとともに、金属ナトリウムを用いるため作業に細心の注意が必要となるものであった。（2）の方法では、大電流を用いるため迷走電流が人体や機器に影響を及ぼす危険があり、また土壌をガラス状になるまで融解するため非常にコストがかさむ上、土壌性状が大きく変わってしまうものであった。（3）の方法では、土壌から難揮発性有機ハロゲン化合物を分離するだけなので、抽出した有機溶媒、界面活性剤等の二次処理が必要となるものであった。（4）の方法では、微生物を用いるため処理に数ヶ月という長時間がかかり、また低濃度領域での難揮発性有機ハロゲン化合物の処理が難しいものであった。

（5）の方法では、コストも低く、土壌性状もあまり変わらないものの、難揮発性有機ハロゲン化合物の分解率が低く、高濃度汚染土壌に対応することが難しいものであった。

【0005】本発明は、前述した事情に鑑みてなされたもので、化学物質、特にダイオキシン類に代表される難揮発性有機ハロゲン化合物に汚染された土壌、底質、汚泥、排水等の化学汚染物質を、短期間に低コストで、かつその化学汚染物質の元々の性状を極力変えることなく浄化することができる化学汚染物質の浄化方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、化学物質により汚染された化学汚染物質に酸化剤を添加して前記化学物質を酸分解する場合、特に酸化剤として過硫酸塩、または過酸化水素および金属系触媒を用いる場合において、化学物質の酸分解反応を外気温よりも高い温度、具体的には30℃以上の温度で行わせるときには、化学物質、特にダイオキシン類に代表される難揮発性有機ハロゲン化合物の酸分解反応が促進され、化学汚染物質を短期間に低コストで、かつその元々の性状を極力変えることなく浄化できることを見出した。

【0007】本発明は、上述の知見に基づいてなされたもので、化学物質により汚染された化学汚染物質に酸化剤を添加して前記化学物質を酸分解する浄化方法において、前記化学物質の酸分解反応を30℃以上の温度で行わせることを特徴とする化学汚染物質の浄化方法を提供する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明につきさらに詳しく説明する。本発明浄化方法による浄化対象物質は、化学物質に汚染された土壌、底質、汚泥、工場排水、生活雑排水、河川水、湖沼水、地下水等であり、本発明は固体状あるいは液体状の物質に対して広く用いることができる。また、本発明により酸分解する化学物質として

は、特に塩素化ダイオキシン類、臭素化ダイオキシン類、PCB等の難分解性有機ハロゲン化合物を対象としているが、それ以外の有機ハロゲン化合物、例えばトリクロロエチレン等や、油類などの種々の有機化合物による汚染に本発明は適用可能である。

【0009】本発明において、酸化剤としては、例えば過酸化水素、過硫酸塩、過マンガン酸塩、およびそれらの水溶液等を好適に使用することができ、またこれらを任意の割合で混合して用いることも可能である。特に好ましいのは、化学物質を効果的に酸化分解する点で、酸化剤として過硫酸塩を用いること、あるいは酸化剤として過酸化水素を用い、かつ過酸化水素とともに金属系触媒を化学汚染物質に添加することである。特に後者の場合は、過酸化水素と金属系触媒との接触により発生するヒドロキシルラジカルによって、化学物質を効率的に酸化分解することができる。

【0010】酸化剤として過硫酸塩を用いた場合には、土壤等の化学汚染物質に対して0.01~10重量%、より望ましくは0.1~5重量%の割合で過硫酸塩を混合するのがよい。また、過硫酸塩による反応は酸性側で優位に働くため、土壤等の化学汚染物質を塩酸、酢酸、硝酸、硫酸、リン酸等の酸でpH1~7、より望ましくはpH3~5に調整することが適当である。なお、酸化剤として過酸化水素を用いた場合の詳細は後述する。

【0011】本発明は、上記のように土壤等の化学汚染物質に酸化剤を添加して汚染化学物質を酸化分解するに当たり、汚染化学物質の酸化分解反応を30℃以上の温度で行わせるものである。酸化分解反応の温度が30℃未満であると、酸化分解反応の効率が低下する。酸化分解反応のより好ましい温度は40℃以上100℃以下、特に90℃以上100℃以下である。100℃を超えると化学汚染物質から水分が蒸発し、酸化分解反応の効率が低下することがある。

【0012】以下に、ダイオキシン類により汚染された土壤の浄化を、酸化剤として過酸化水素を用いて行う例について詳細に説明する。本例においては、まず処理対象土壤を掘削した後、回分式あるいは連続式の混合装置を用いて土壤に過酸化水素、金属系触媒、pH調整剤等を混合する。薬剤の混合方法として、特にダイオキシン類は土壤の表層を汚染している場合が多いため、土壤表面に薬剤を散布する方法や、耕耘機などを用いて土壤表面に薬剤を混合する方法も有効である。

【0013】上記金属系触媒としては、過酸化水素と接触してヒドロキシルラジカルを発生させるものを用いる。金属系触媒として、具体的には、鉄、銅、マンガン系金属、およびその化合物等から選ばれるものが用いられ、コストの面からは粒径5mm以下の金属鉄、粒状あるいは粉状の酸化鉄、塩化鉄、マグネタイト、水酸化鉄、硫酸鉄等が用いられるが、特に金属鉄は反応が穏やかに進行し、過酸化水素が有効に使用されること、単価

が安いことから好適に使用される。金属系触媒の添加量は、土壤の0.5~10重量%程度であるが、これに限定されるものではない。

【0014】ヒドロキシルラジカルによる酸化反応は酸性側で優位に働くため、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、リン酸等の酸をpH調整剤として土壤に添加することが適当である。特にリン酸はヒドロキシルラジカルの安定化を補助し、汚染化学物質との反応性を上げる効果があるため非常に有効である。このときの薬剤濃度としては、1~80重量%（より望ましくは10~60重量%）リン酸水溶液と、0.1~60重量%（より望ましくは1~35重量%）過酸化水素水溶液とを土壤に加することが望ましい。また、リン酸水溶液および過酸化水素水溶液の土壤への添加量は、予めプレテストにより決定することが適当である。一般的には、リン酸の添加量としては、過酸化水素1molに対して0.1~10molの範囲で添加することにより非常に良い浄化性能が得られる。

【0015】反応時のpHとしては、pH2~7、より望ましくはpH3~4に調整することが望ましいが、リン酸を用いた場合には、pH6~7の微酸性状態においても従来の硫酸を用いた場合と同等以上の浄化性能が得られるため、浄化後における土壤の酸性化が懸念される場合には、リン酸を用いた弱酸性状態での処理が非常に有効である。ただし、土壤がアルカリ性土壤であったり、緩衝能力が高く、リン酸の使用量を押さえたい場合には、同時に硫酸等の酸を併用してもよい。

【0016】浄化対象の化学汚染物質が土壤のような固形物である場合には、その含水率が反応の良否を大きく左右する。基本的に、酸化反応は汚染物質との接触機会が高まるため高含水率で行うことが望ましいが、スラリー状態で反応を行う場合には排水処理および脱水のための付加設備が必要となる。そのため、反応時の含水率としては固形物に対して10~50重量%、より望ましくは20~40重量%の範囲とすることが望ましい。

【0017】以上のような過程を経た後、静置反応させることによってダイオキシン類の分解が進むが、常温で反応させた場合にはその分解率は通常50%以下程度であり、実浄化に用いるには必ずしも十分ではない。土壤中のダイオキシン類の分解率は温度によって上昇するため、本発明では土壤への薬剤の混合時あるいはその前後に土壤を加熱することによって、ダイオキシン類の分解率を向上させる。

【0018】土壤の加熱手段に特に限定はないが、例えば電気、石油、天然ガスなどをエネルギー源とした加熱器を使用することができる。また、実際の浄化にあたっては、処理する土壤量や分解対象物質濃度などにより、薬剤添加前の土壤を加熱器によって加熱した後、混合器によって土壤に薬剤を添加し、さらに土壤を保温容器に入れて高い温度を保ち反応させる方法、ロータリーキル

ンのような加熱装置を備えた混合機を用いて混合と同時に加熱を行う方法、薬剤混合後に加熱装置によって加熱を行い反応を促進する方法等から選択することができ、またこれらの方法を組み合わせて用いることも可能である。さらに、土壌の性状や、薬剤の添加量によっては、混合操作に発生する反応熱により十分な加熱が得られることもあり、その場合には混合に土壌を保温装置に入れるだけで十分な分解率が得られることもある。

【0019】土壌に含まれるダイオキシン類の分解反応時の温度としては、前述したのと同様に30℃以上が望ましい。また、過度な加熱を行うとダイオキシン類が揮発し、大気中に放散される危険性があること、水分の減少によりダイオキシン類の分解率の低下が起こる可能性があることから、平均温度として90～100℃程度で反応を行うことが望ましい。操作性の面から考えると、100℃程度の温度で薬剤を混合した後に、保温容器に入れて反応させることが望ましいと考えられる。この状態で静置することによりダイオキシン類は分解される。

【0020】なお、以上はダイオキシン類により汚染された土壌の過酸化水素による浄化について説明したが、他の化学物質に汚染された他の化学汚染物質の浄化についても本発明を上記と同様に適用できることは言うまでもない。

【0021】

【実施例】以下に本発明を用いて行った実施例を示す。なお、下記実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

【0022】（実施例1）ダイオキシン類による汚染サイトから採取した汚染土壌150gを密閉可能なガラス製試料瓶に入れ、この土壌を加熱器を用いて約90℃に加熱した後、土壌に鉄粉を5重量%（対土壌重量）となるように混合した。これにリン酸水溶液を添加してpHを4に調整した後、過酸化水素を添加して混合し、90℃で8時間保温し反応させた。8時間経過後にさらに常温で1週間反応させ、土壌中のダイオキシン類の定量を行った。また、比較例1-1として薬剤を添加せずに加熱保温のみ実施例1と同様に行った系、比較例1-2として加熱保温は行わずに薬剤添加のみ実施例1と同様に行った系についても実験を行い、比較検討した。なお、表中の単位[pg-TEQ/g]はダイオキシン類の毒性当量を示す。

【0023】

【表1】

	処理前 (pg-TEQ/g)	処理後 (pg-TEQ/g)
実施例1 (薬剤+加温)	8500	780
比較例1-1 (加温のみ)	8500	8200
比較例1-2 (薬剤添加のみ)	8500	4600

【0024】（実施例2）実施例1と同じ汚染サイトから採取した汚染土壌150gを密閉可能なガラス製試料瓶に入れ、この土壌を加熱器を用いて約90℃に加熱した。これにリン酸水溶液を添加してpHを4に調整した後、土壌に過硫酸ナトリウム水溶液を過硫酸ナトリウムとして1重量%（対土壌重量）となるように添加して混合し、90℃で8時間保温し反応させた。8時間経過後にさらに常温で1週間反応させ、土壌中のダイオキシン類の定量を行った。また、比較例2-1として薬剤を添加せずに加熱保温のみ実施例1と同様に行った系、比較例2-2として加熱保温は行わずに薬剤添加のみ実施例1と同様に行った系についても実験を行い、比較検討した。

【0025】

【表2】

	処理前 (pg-TEQ/g)	処理後 (pg-TEQ/g)
実施例2 (薬剤+加温)	9100	2500
比較例2-1 (加温のみ)	9100	9000
比較例2-2 (薬剤添加のみ)	9100	8600

【0026】表1および表2より、ダイオキシン類による汚染土壌に薬剤を添加して加温状態で反応させた場合には、加温のみを行った場合、および薬剤添加のみを行った場合に比べ、土壌中のダイオキシン類の分解率が飛躍的に増大すること、したがって本発明を用いることにより、ダイオキシン類等の難分解性有機物に汚染された土壌を低コストで安全に浄化することが可能であることが確認された。

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、化学物質、特にダイオキシン類に代表される難揮発性有機ハロゲン化合物に汚染された土壌、底質、汚泥、排水等の化学汚染物質を、短期間に低コストで、かつその化学汚染物質の元々の性状を極力変えることなく浄化することが可能である。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマート (参考)

C 0 7 B 35/06

C 0 7 C 21/10

37/06

25/18

C 0 7 C 21/10

C 0 7 D 319/24

25/18

B 0 9 B 3/00

C 0 7 D 319/24

3 0 4 K

F ターム (参考) 2E191 BA12 BB00 BB01 BB02 BC01

BD11

4D004 AA41 AB02 AB06 AB07 CA36

CC03 CC09 CC11 DA03 DA06

4D050 AA12 AB01 AB19 BB09 BB13

BC04 CA13

4D059 AA10 AA18 BC02 BC05 DA21

DA22 DA44 DA70

4H006 AA05 AC13 AC26 BA19 BA35

BC10 BC14 BE03 BE21 BE32

EA03 EA22